

⑤1

Int. Cl.:

C 09 k, 1/54

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 22 k, 1/54

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 234 968

⑫

Aktenzeichen: P 22 34 968.4

⑬

Anmeldetag: 17. Juli 1972

⑭

Offenlegungstag: 25. Januar 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 16. Juli 1971

⑰

Land: Japan

⑱

Aktenzeichen: 52907-71

⑤4

Bezeichnung: Leuchtmasse

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Tokyo Shibaura Electric Co. Ltd., Kawasaki, Kanagawa (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG.

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Watanabe, Minoru; Sumita, Tsuneyo; Yokohama (Japan)

ORIGINAL INSPECTED

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann  
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.  
PATENTANWÄLTE

2234968

TELEFON: SAMMEL-NR. 225341  
TELEX 529979  
TELEGRAMME: ZUMPAT  
POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91139  
BANKKONTO:  
BANKHAUS H. AUFHÄUSER

8 MÜNCHEN 2,  
BRÄUHAUSSTRASSE 4/III

53/My  
Case 47P034-3

Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki-shi/Japan

---

Leuchtmasse

---

Die Erfindung betrifft eine neue Art einer Leuchtmasse, die beispielsweise bei Lichtpunkt- und elektronischen Videoaufzeichnungsvorrichtungen verwendet werden kann.

Leuchtmassematerialien dieser Art, die bis heute bekannt sind, umfassen beispielsweise Calcium-Magnesiumsilicat, das mit Cer aktiviert ist, und Yttriumsilicat, das ebenfalls mit Cer aktiviert ist. Für diese Leuchtmassematerialien besteht das praktische Bedürfnis, daß sie für eine sehr kurze Zeit ein Nachleuchten beibehalten sollen und daß sie eine deutliche Lumineszenz anzeigen.

Alle bekannten Leuchtstoffmaterialien besitzen die Nachteile, daß sie, wenn sie praktisch als leuchtender Bildschirm verwendet werden, beispielsweise in einem Lichtpunkt-taster, durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen in ihrer

209884/1288

Qualität nachteilig beeinflusst werden. Es besteht daher ein großer Bedarf für Leuchtstoffmassen, die fähig sind, eine intensive Lumineszenz zu emittieren.

Gegenstand der Erfindung ist eine neue Art von Leuchtmasse, hergestellt aus Cer(III)-aktiviertem Lutetium-Yttriumsilicat. Mit der erfindungsgemäßen Masse erhält man eine wesentlich licht-stärkere bzw. hellere Lumineszenz als mit den bekannten Leuchtstoffmaterialien.

Das erfindungsgemäße Material zeigt nur während extrem kurzer Zeit ein Nachleuchten und es besitzt einen lumineszierenden Bereich, der sich von den ultravioletten Strahlen zu den kürzeren Wellenstrahlen des sichtbaren Lichts erstreckt und der beispielsweise in gutem Einklang steht mit der S-4-photoelektrischen Oberfläche, was eine hohe Lumineszenzwirksamkeit anzeigt. Das erfindungsgemäße Leuchtmassematerial ist somit nicht nur für die Verwendung in Lichtpunktastern und elektronischen Videoaufzeichnungsvorrichtungen geeignet, sondern ebenfalls für fluoreszierende Lampen für spezielle Anwendungen und für Röntgenröhren.

In der beiliegenden Zeichnung ist ein Kurvendiagramm des Lumineszenzspektrums dargestellt, das von einem erfindungsgemäßen Leuchtstoffmaterial emittiert wird.

Das erfindungsgemäße Leuchtmassematerial wird hergestellt, indem man zuerst Lutetiumoxyd, Kieselsäureanhydrid und Yttriumoxyd als Rohmaterialien mit Verbindungen des Cer(III) als Aktivierungsmittel vermischt. Verbindungen von Cer(III) umfassen beispielsweise Cer(III)-chlorid, Cer(III)-hydroxyd und Cer(III)-nitrat. Die Mischung wird dann mehrere Stunden bei einer bestimmten Temperatur in einer reduzierend wirkenden oder sauerstofffreien Atmosphäre gebrannt. Das so hergestellte Leuchtstoffmaterial wird dann weiter mehrere Stunden bei derselben Temperatur ge-

brannt, wobei man das gewünschte Produkt erhält.

Wird das Leuchtstoffmaterial, das aus Cer-aktiviertem Lutetium-Yttriumsilicat auf erfindungsgemäße Weise hergestellt wurde, durch Elektronenstrahlen oder ultraviolette Strahlen, die beispielsweise Wellenlängen von 3650 Å und 2537 Å besitzen, angeregt, so emittiert es eine intensive bläulich-violette Lumineszenz.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken.

#### Beispiel 1

Das Molverhältnis, in dem Lutetiumoxyd und Yttriumoxyd in diesem Beispiel 1 vermischt wurden, entspricht dem Fall, wo der Koeffizient x der Molverhältnisse 0,4 beträgt, wobei der Koeffizient x in der späteren Tabelle angegeben wird.

Die folgenden Materialien wurden in den angegebenen Teilen verwendet.

Lutetiumoxyd ( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )	6,37 g
Yttriumoxyd ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )	5,42 g
wasserfreie Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )	3,60 g
Cer(III)-chlorid-heptahydrat ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	0,298 g

Die obigen Materialien wurden durch Zugabe von destilliertem Wasser gut vermischt. Nachdem man die Masse getrocknet hatte, wurde sie in einen Siliciumdioxid-Schmelztiegel gegeben und mit einem Deckel 4 Stunden bei einer Temperatur von 1350°C gebrannt, wobei man eine geringe Menge an Kohlenstoffpulver auf die Oberfläche der gemischten Masse gestreut hatte. Danach wurde die Masse abgekühlt und weitere 3 Stunden auf ähnliche Weise bei einer Tempe-

ratur von 1350°C gebrannt. Wurde ein Leuchtstoffmaterial hergestellt aus Cer-aktiviertem Lutetium-Yttriumsilicat, erhalten gemäß den oben erwähnten Bedingungen, mit Elektronenstrahlen ( Beschleunigungsspannung bzw. Anodenspannung 10 kV, Stromdichte 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) bestrahlt, dann emittierte die erfindungsgemäße Masse eine starke bläulich-violette Lumineszenz.

Man fand, daß die Intensität der Lumineszenz um 151% höher war, wie in der Spalte  $x = 0,4$  in Tabelle III, die später gegeben wird, gezeigt wird, als die Lumineszenz eines bekannten Cer-aktivierten Calcium-Magnesiumsilicat-Leuchtstoffs (bezeichnet als Nr. P-16 von Joint Electron Device Engineering Council). Das erfindungsgemäße Material besitzt, wie aus Tabelle I ersichtlich ist, im wesentlichen das gleiche Lumineszenzspektrum wie die bekannten Leuchtstoffmaterialien ähnlicher Art. Die Eigenschaften des Spektrums sind in der beigefügten Zeichnung dargestellt. Die folgende Tabelle I zeigt die Peak-Werte des Lumineszenzspektrums und die Lumineszenz-Grenzwerte auf der Seite mit längeren Wellen der bekannten Leuchtstoffmaterialien und der erfindungsgemäßen Leuchtstoffmaterialien.

Tabelle I

Lumineszenz-Eigenschaften nach Anregung durch Elektronenstrahlen

Leuchtstoffmaterialien		Peak-Werte(nm) d. Lumineszenz- spektrums	Lumineszenz- Grenzwerte auf d. Seite d. längeren Wellen
Cer- akti- viert	Lutetiumsilicat	388	485
	Lutetium-Yttrium- silicat	394	520
	Calcium-Magnesium- silicat (P-16)	391	465
	Yttriumsilicat	395	532

Das Molverhältnis, in dem die Rohmaterialien des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs miteinander vermischt werden, ist in der folgenden Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Molverhältnis der Rohmaterialien

Rohmaterial	Molverhältnis
Lutetiumoxyd	2x
Yttriumoxyd	2(1-x)
Kieselsäureanhydrid (Siliciumdioxid)	3
Cer(III)-chlorid-heptahydrat	0,04

In Tabelle II bedeutet x eine Zahl, die größer als 0, aber kleiner als 1 ist.

Beispiel 2

Proben von Leuchtstoffmaterialien wurden hergestellt, indem man die gleiche Reihenfolge der Stufen wie in Beispiel 1 beschrieben durchführte, wobei man aber die Werte des Koeffizienten x, der in der vorhergehenden Tabelle II angegeben ist und der das Molverhältnis bezeichnet, auf 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2, 0,1, 0, 05 und 0 änderte. Wenn x 1 bedeutet, wurde das Leuchtstoffmaterial nur aus Lutetiumoxyd allein hergestellt. Bedeutet x 0, wurde das Leuchtstoffmaterial nur allein aus Yttriumoxyd hergestellt. Daraus folgt, daß diese Leuchtstoffmaterialien nur als Vergleichsbeispiele hergestellt wurden.

Die Leuchtstoffproben, die hergestellt wurden, indem man die Werte des Koeffizienten x, wie oben beschrieben, änderte, wurden mit Elektronenstrahlen angeregt (Anodenspannung 10 kV, Stromdichte  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) und außerdem mit ultravioletten Strahlen ( $3650 \text{ \AA}$ ) angeregt. Die Lumineszenzintensität der Proben wurde mit einer S-4-Photokathode

für jeden Anregungszustand gemessen, und die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen III und IV dargestellt.

Tabelle III

Lumineszenzeigenschaften nach der Anregung mit Elektronenstrahlen

Wert von x	Relative Lumineszenzintensität im Vergleich mit P-16-Leuchtstoff(%)	Peakwert des Lumineszenzspektrums (nm)
1	136	388
0,8	143	392
0,6	146	393
0,4	151	394
0,2	131	394
0,1	128	394
0,05	123	394
0	87	395

Tabelle IV

Lumineszenzeigenschaften nach d. Anregung mit ultravioletten Strahlen

Werte von x	Relative Lumineszenzintensität im Vergleich mit P-16-Leuchtstoff(%)	Peakwert des Lumineszenzspektrums (nm)
1	350	388
0,8	457	401
0,6	449	399
0,4	476	401
0,2	435	400
0,1	410	400
0,05	350	400
0	302	400

Aus den in den Tabellen III und IV angegebenen Werten kann man allgemein ableiten, daß die erfindungsgemäßen Leuchtstoffmaterialien bessere Lumineszenzeigenschaften besitzen, als Vergleichsproben aus Cer-aktiviertem Lutetiumsilicat ( $x = 1$ ) und Cer-aktiviertem Yttriumsilicat ( $x = 0$ ). Wurd

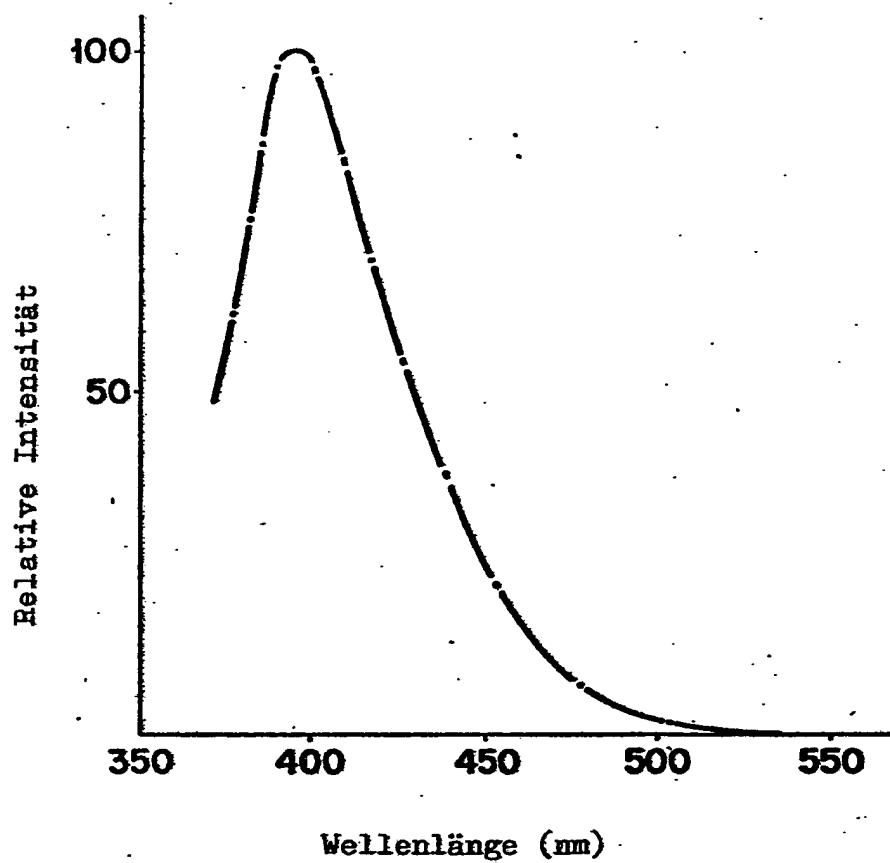
in erfindungsgemäßes Leuchtstoffmaterial, das durch Vermischen der Rohmaterialien in einem Molverhältnis, bei dem der Koeffizient  $x$  0,4 betrug, auf erfindungsgemäße Weise hergestellt, so zeigte dies, wenn es durch Elektronenstrahlen angeregt wurde, wie aus Tabelle III ersichtlich ist, eine Lumineszenzintensität, die um 151% höher war als die eines bekannten Leuchtstoffmaterials P-16. Aus den Tabellen III und IV ist ersichtlich, daß die Werte des Koeffizienten  $x$  vorzugsweise im Bereich zwischen 0,05 und 0,8 liegen, d.h. daß das Molverhältnis von Lutetiumsilicat zu Yttriumsilicat in dem erfindungsgemäßen Leuchtstoffmaterial wünschenswerterweise größer als 0,05, aber kleiner oder gleich 4 ist.



P a t e n t a n s p r ü c h

① Leuchtstoffmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß es hergestellt wird, indem man eine Matrix, die Lutetium- und Yttriumsilicate enthält, mit Cer(III) aktiviert.

2. Leuchtstoffmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Lutetiumsilicat zu Yttriumsilicat größer als 0,05, aber kleiner als 4 oder gleich 4 ist.



22 k 1-54 AT: 17.07.72 OT: 25.01.73  
209884/1288